

English Translation-in-part of  
Japanese Unexamined Patent Publication No. 196372/1995

[Abstract]

[Purpose] To produce a boron nitride ceramic excellent in heat resistance, corrosion resistance, lubricity, insulating properties, etc., at low cost by pyrolyzing a specified polyborazine-based compound.

[Constitution] This ceramic is produced by pyrolyzing a polyborazine-based compound composed mainly of a repeating unit represented by the formula and having 300 to 100000 number-average molecular weight. This ceramic is a boron nitride ceramic composed essentially of boron, nitrogen and silicon and only pyrolytic BN is discovered by XRD measurement. After heat treatment at 200 °C in an atmosphere of an inert gas, this ceramic has  $\leq 500$  Angstrom average crystallite size of (002) plane and (100) plane based on calculation by Seherre equation. In the formula, A show H,  $R_{<8>}$  or  $SiR_{<2>}R_{<3>}R_{<4>}$  ( $R_{<2>}$ ,  $R_{<3>}$ ,  $R_{<4>}$  and  $R_{<8>}$  are each H, a 1 to 20C alkyl or an aryl) and may be same or mutually different in the intra-repeating unit or the inter-repeating units. All A are not H.

(Page 5, lines 31 to 45 of the right column)

[Problems to be Solved by the Invention]

Known methods of using boron nitride precursor polymer have characteristics as follows:

(a) Boron nitride precursor polymer containing a carbon component such as alkyl or phenyl is soluble in solvent and is easy to form since it is relatively stable, however, much carbon component remains in ceramic

after heat decomposition. Since free carbon in ceramic causes phase separation or reaction at high temperature, there are problems that high resistance properties of ceramics and high insulation and thermal shock resistance which is inherent properties of boron oxide are significantly reduced.

(b) Boron nitride precursor polymer which does not contain or contains small amount of a carbon component such as alkyl or phenyl contains less amount of carbon after thermal decomposition, however, it is not easy to solve in solvent and is poor in formability since it is low in stability. Accordingly, it is impossible to simultaneously obtain good formability of boron nitride precursor polymer and ceramic with low carbon after thermal decomposition according to the conventional methods.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-196372

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/583				
C 0 7 F 5/05		7457-4H		
C 0 8 G 79/08	NUR			
			C 0 4 B 35/ 58	1 0 3 A
				1 0 3 Z
			審査請求 未請求 請求項の数6	FD (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-352318

(22) 出願日 平成5年(1993)12月29日

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72) 発明者 清水 泰雄

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 青木 倫子

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中原 浩彦

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 復代理人 弁理士 宇井 正一 (外5名)

最終頁に続く

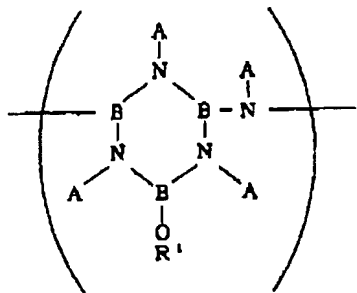
(54) 【発明の名称】 窒化硼素質セラミックスとその製法

(57) 【要約】

【目的】 低コスト、容易成形性、高強度 (特に高温下) のBN系セラミックス (特に成形体) の製造。

【構成】 B, N, Si を必須元素とし、XRD測定でもBNのみが観測され、Scherrer式で(002)面、(100)面の結晶子径の平均値が500Å以下のBN質セラミックス。下記式

【化1】



(式中、AはH、R<sup>2</sup>又は-SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> (R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>はH、アルキル基又はアリール基を表

わす)であるが、全てのAがHではない。)のユニットを有するポリボラジン系化合物を熱分解する。

## 【特許請求の範囲】

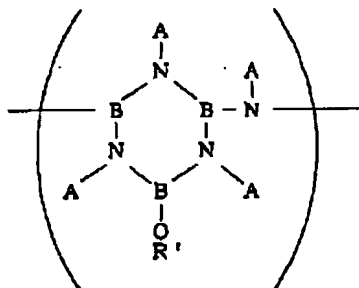
【請求項1】 硼素、窒素及び珪素を必須元素とし、XRD (X Ray Diffractometer) 測定で熱分解型BN (turbostratic BN) のみが観測され、かつ不活性ガス中2000℃で熱処理後にScherrer式により算出した(002)面および(100)面の結晶子径の平均値が500Å以下であることを特徴とする窒化硼素質セラミックス。

【請求項2】 構成元素の比率が原子比でN/Bが0.05~3.0、Si/Bが0.05~3.0、O/Bが10以下、C/Bが1.0以下である請求項1記載の窒化硼素質セラミックス。

【請求項3】 成形体である請求項1又は2記載の窒化硼素質セラミックス。

【請求項4】 主として下記一般式

【化1】



(式中、Aは繰り返し単位内及び繰り返し単位間で同じでも異なってもよく、水素原子、 $R^1$  または $-SiR^2R^3R^4$  であるが、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$  はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~20個を有するアルキル基またはアリアル基を表わし、すべてのAが水素原子ではない。)で表わされる繰り返し単位を有し、数平均分子量が300~100,000の範囲にあるポリボラジン系化合物を熱分解することをも特徴とする窒化硼素質セラミックスの製造方法。

【請求項5】 前記ポリボラジン化合物を成形し、熱分解して窒化硼素質セラミックス成形体を得る請求項4記載の窒化硼素質セラミックスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は窒化硼素質セラミックスとその製造方法に係り、この窒化硼素質セラミックスは耐熱性、耐食性、潤滑性および絶縁性等に優れた材料であり、化学、金属、電気、航空、宇宙、機械、精密、自動車等の各産業での広範な利用が期待できる。

## 【0002】

【従来の技術】 これまでに知られている熱分解窒化硼素(t-BN)、六方晶系窒化硼素(h-BN)の常圧合成方法の主なもの(1)金属硼素、酸化硼素、硼酸塩などを $NH_3$ 、金属シアン化物等と反応させる方法、

(2)  $BCl_3$ 、 $B_2H_6$ 等のガスを $NH_3$ と反応させる方法、また本出願と同様に前駆体ポリマーを経由する方法としては(3)ボラジン環化合物を原料として合成したポリマーを熱分解する方法などである。(3)の合成方法の主なものは以下のとおりである。

【0003】 ① アルキル基、フェニル基およびメチルアミノ基を持つボラジン化合物を熱縮合して窒化硼素質セラミックス前駆体ポリマー(ポリアミノボラジン)を合成し、これを加熱分解する。[R.H.Toeniskoetter, F.R.Hall, Inorg.Chem., 2, 29(1963) 及び特公昭51-53000号(1976)]

② B-トリアミノ-N-トリス(トリメチルシリル)ボラジンを熱縮合して窒化硼素質セラミックス前駆体ポリマーを合成し、これを $N_2$ 中あるいは $NH_3$ 中で熱分解する。[K.J.L.Paciorek, W.Krone-Schmidt, D.H.Harris, R.H.Kratzer, K.Wynne, J.Am.Chem.Soc.Symp.Ser., 360, 392(1988) 及びU.S.Patent 4707556(1987)]

③ B-トリアミノボラジンを熱縮合して窒化硼素質セラミックス前駆体ポリマーを合成し、これを圧縮成形して窒素気流中で熱分解する。[林信行、木村良晴他、第8回無機高分子討論会、12(1989)]

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記の①は反応に高温/高圧が必要であること、成形性が悪いなどの問題点を持つ。②の方法もガスを原料とするため任意の形状の成形体製造は困難であり、またこれらのガスは危険性が高いため取り扱いが難しい等の点で問題がある。③のセラミックス前駆体ポリマーを経由する方法は本出願と同様に成形性が高い点で優れているが、以下に示す問題点がある。

【0005】 ・これまで知られている窒化硼素質前駆体ポリマーを経由する方法は次の特徴を持つ。(a)アルキル基、フェニル基等の炭素成分を含むものは溶媒に可溶であり、比較的安定であるため成形が容易だが、熱分解後のセラミックス中に炭素成分が多く残存する。セラミックス中に遊離炭素は高温で相分離や反応を引き起こすためセラミックスの強度特性の低下や窒化硼素、酸化硼素に本来固有の高絶縁性、耐熱衝撃性が著しく低下する懸念がある。(b)アルキル基、フェニル基等の炭素成分を含まないかあるいは少ないものは熱分解後のセラミックス中の炭素量は少ないが、溶媒に溶解しにくく、かつ安定性が低いため成形性が悪い。したがって、既存の方法では前駆体ポリマーの成形性と熱分解後のセラミックスの低炭素化の両立が不可能である。

【0006】 ・これまで知られている常圧合成法による窒化硼素質セラミックスは1200℃付近の温度で六方晶型(hexagonal)の結晶を生成する。結晶が成長する過程において生ずる異なる結晶面の境界(粒界)は、一般的にセラミックスの強度を低下させる要因となる。・高価なボラジン環化合物を原料とするため製造コ

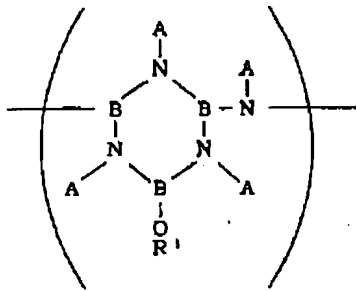
ストが高い。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の如き従来技術の問題点を解決するために、硼素、窒素及び珪素を必須元素とし、XRD (X Ray Diffractometer) 測定で熱分解型BN (turbostatic BN) のみが観測され、かつ不活性ガス中2000℃で熱処理後にScherre式により算出した(002)面および(100)面の結晶子径の平均値が500Å以下であることを特徴とする窒化硼素質セラミックスと、この窒化硼素質セラミックスを製造する方法として、主として下記一般式

【0008】

【化2】



【0009】(式中、Aは繰り返し単位内及び繰り返し単位間で同じでも異なってもよく、水素原子、R<sup>0</sup>または-SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>であるが、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>0</sup>はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~20個を有するアルキル基またはアリール基を表わし、すべてのAが水素原子ではない。)で表わされる繰り返し単位を有し、数平均分子量が300~100,000の範囲にあるポリボラジン系化合物を熱分解することを特徴とする方法を提供する。

【0010】本発明の窒化硼素質セラミックスは、硼素及び窒素と共に珪素を必須元素とすることを第1の特徴とする。これは出発ポリマーが有機シリル基を含むことに帰因するが、出発ポリマーが有機シリル基を含むことによって、出発ポリマーは溶剤可溶性であり、成形の容易性、セラミックス収率の向上、セラミックス中の炭素の低減に有利である。

【0011】具体的には、本発明の窒化硼素質セラミックスは下記原子比の元素を含む。

N/B 0.05~3.0、好ましくは0.3~2.0、より好ましくは0.5~1.5

Si/B 0.05~3.0、好ましくは0.05~1.0、より好ましくは0.05~0.5

O/B 10以下、好ましくは3以下、より好ましくは1以下

C/B 1以下、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.1以下

第2に、本発明の窒化硼素質セラミックスは熱分解型窒化硼素(t-BN)からなることを特徴とする。これは高温まで(1800℃以上まで)結晶の成長が抑制されることを意味し、これによって強度、特に高温強度が高い利点がある。従来の窒化硼素では1200℃以上になると六方晶型BN、熱分解型BNが現われる。

【0012】第3に、上記に関連して、本発明の窒化硼素質セラミックスはt-BNの結晶子径の平均値が小さいことを特徴とし、Scherre式により算出した

(002)面(d=3.33Å)および(100)面(d=2.17Å)の結晶子径の平均値が500Å以下、より好ましくは100Å以下である。一般に、X線ディフラクトメーター(XRD)で回折線を測定した場合、プロファイルの拡がり(a)X線源やスリットが無限小でないこと、(b)X線の試料への吸収などの光学系によるものと、(A)結晶子の大きさ、(B)不均一型、(C)積層不整などの試料によるものがある。以下に示すScherre式は結晶に(B)、(C)の様な不完全性がなくプロファイルの拡がり(結晶子の大きさ)だけに因り、かつその大きさが均一であると仮定した場合の結晶子径を求める理論式である。

$$D_{hkl} = K\lambda / (\beta \cos \theta)$$

$D_{hkl}$ : hkl面の結晶子の大きさ(A)

$\lambda$ : 測定X線の波長(A)

$\beta$ : 結晶子の大きさによる回折線の拡がり(ラジアン)

$\theta$ : 回折線のブラッグ角

K: 定数(半値幅法の場合0.9)

本発明の窒化硼素質セラミックスの結晶子径の算出は熱分解型BN(turbostatic)の002面(d=3.33Å)および100面(d=2.17Å)のX線プロファイルの半値幅の平均値から上記のScherre式により算出した値を用いる。

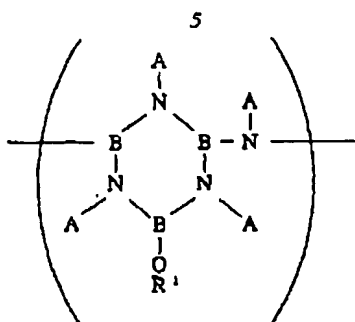
【0014】この小さい結晶子径は、少なくとも窒素硼素質セラミックスを1800℃48hr以上、より好ましくは2000℃48hr以上で熱処理しても保持される。さらに、本発明の窒化硼素質セラミックスは出発ポリマーが安価であるため、製造コストが低い利点がある。このような本発明の窒化硼素質セラミックスは下記一般式(I)

【0015】

【化3】

(4)

特開平 7-196372



【0016】(式中、Aは繰り返し単位内及び繰り返し単位間で同じでも異なってもよく、水素原子、R⁵ または -SiR²R³R⁴ であるが、R², R³, R⁴, R⁵ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~20個を有するアルキル基またはアリール基を表わし、すべてのAが水素原子ではない。)で表わされる繰り返し単位を有し、数平均分子量が300~100,000の範囲にあるポリボラジン系化合物(I)を熱分解して製造できる。

【0017】このポリボラジン系化合物(I)は、主として\*20

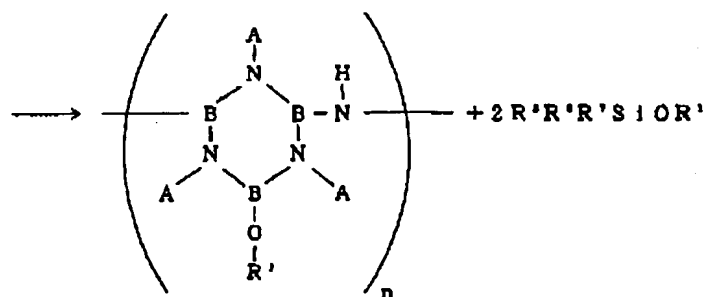
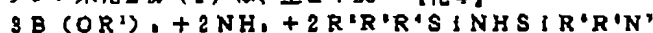
6

\*として一般式B(OR¹)₃(式中、R¹は同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~20個を有するアルキル基またはアリール基を表わし、少なくとも1個のR¹は上記のアルキル基またはアリール基である。)で表わされる硼素アルコキシドを、NH₃又はR⁶NH₃と、一般式

R²R³R⁴SiNHSiR⁵R⁶R⁷(式中、R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~20個を有するアルキル基またはアリール基を表わし、少なくとも1個のR¹は上記アルキル基またはアリール基を表わす。)で表わされるジシラザン化合物の存在下で反応させ、さらに必要に応じて熱重合を進めることによって製造することができる。

【0018】上記製法のうち、硼素アルコキシドとNH₃をアルキルジシラザンの存在下で反応させる方法は、本出願人が先に特願平5-272351号に開示した。この合成反応は、典型的には、下記反応式で表わすことができるであろう。

【0019】



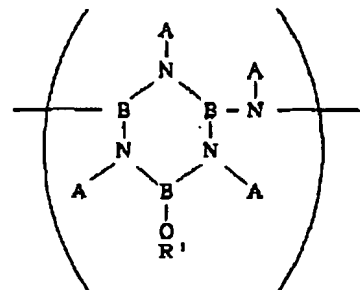
(Aは-SiR²R³R⁴又はH)

【0020】製法の詳細は特願平5-272351号を参照されたいが、一般的に述べると、溶媒中に各反応体を存在させ、30~300℃程度の温度で反応させるだけでよい。この製法は出発原料が安価であるため製造コストが低いこと、また反応制御が容易であること、生成するポリボラジン系化合物が溶剤可溶型で安定な化合物であることなどを特徴としている。

【0021】上記の製法によって生成するポリボラジン系化合物は、主として一般式

【0022】

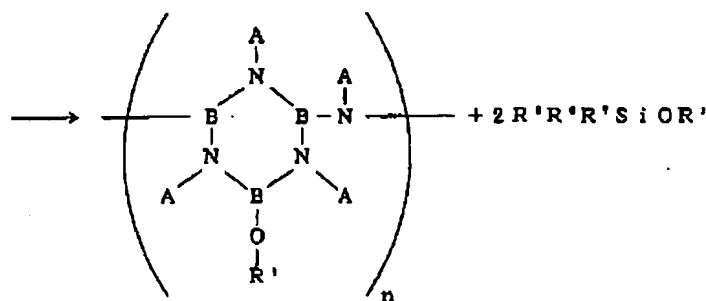
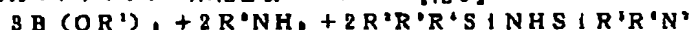
【化5】



【0023】(式中、Aは繰り返し単位内及び繰り返し単位間で同じでも異なってもよく、水素原子、R⁵ または -SiR²R³R⁴ であるが、R², R³, R⁴, R⁵ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~20個を有するアルキル基またはアリール基を表わし、すべてのAが水素原子ではない。)で表わされる繰り返し単位を有

しており、このポリマーは、一般式には、ボラジン環が-NH-を介して結合した線状構造物であるが、硼素原子に結合している-OR<sup>1</sup>が窒素原子に結合しているA又はHあるいは原料のジシラザン化合物(R<sup>2</sup> R<sup>3</sup> R<sup>4</sup> Si NSi R<sup>5</sup> R<sup>6</sup> R<sup>7</sup>)と反応してより複雑な構造や架橋構造を取ることも可能である。

【0024】また、本発明のポリボラジン系化合物



(Aは-SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>又はH)

【0026】そして、この合成方法は、NH<sub>3</sub>をR<sup>6</sup>NH<sub>2</sub>で代える以外、特願平5-272351号に開示した方法と基本的に同様であることができる。なお、R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>は炭素数の少ない置換基が好ましい。セラミックス収率の向上およびセラミックス中の炭素数の低減に有利であるためである。これらのポリマーはHと-OR<sup>1</sup>基とアルキルシリル基(-SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)を持つ。ポリマー中のH、-OR<sup>1</sup>基および-SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>基の存在量は反応原料の混合割合を変化させることにより調節できる。ポリマーは-OR<sup>1</sup>基とアルキルシリル基(-SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)を持つためベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン(THF)等に可溶である。

【0027】また、これらのポリマーは十分な安定性を持つ。乾燥雰囲気下であれば室温で長時間保存してもポリマーの物性は変化しない。これはポリマー内に安定な官能基-OR<sup>1</sup>基とアルキルシリル基(-SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)を持つためであると考えられる。上記のポリマー(ポリボラジン系化合物)は通常固化および焼成工程を経て窒化硼素質セラミックスに転換される。

【0028】上記ポリマーの固化は単独でも硬化剤やセラミックス粉末を混合させてもよい。固化工程の条件すなわち温度、圧力、雰囲気ガスおよび保持時間等は硬化剤やセラミックス粉末の有無あるいは使用量によって適宜選定される。特に限定するわけではないが、一般的には下記の如くである。例えば、ポリマー単独の場合には、これを炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エーテル類等の有機溶媒に溶解させ、これを必要に応じて任意の形状の成形型に充填する。次に常圧下で使用した有機

\* (I)は、上記合成方法においてNH<sub>3</sub>をR<sup>6</sup>NH<sub>2</sub>

2 (R<sup>6</sup>は水素原子、炭素数1~20個を有するアルキル基またはアリール基を表わす。)で代えることによって製造できる。この合成反応は、典型的には、下記反応式で表わすことができるであろう。

【0025】

【化6】

溶媒の沸点以上の温度で加熱するか、あるいは減圧下で加熱し有機溶媒を除去することによって固化し得る。

【0029】また、液体状のポリマーを使用する場合には、これを必要に応じて任意の形状の成形型に充填した後、真空下、あるいは後記する種々のガス雰囲気下常圧から10気圧で室温から400℃の任意の温度に昇温し、その温度に保持することによって固化される。固化時間は0.5時間から72時間の範囲である。さらに、固体状のポリマーを任意形状の成形型に充填し、常温から400℃前記雰囲気ガス下で常圧から10気圧の範囲で保持する方法でもよい。

【0030】雰囲気ガスとしては、窒素、アルゴン等の不活性ガス、アンモニア、水素、メチルアミン、ヒドラジン等の還元性ガス、空気、酸素、オゾン等の酸化性ガスあるいはこれらの混合ガスが使用できる。また、硬化剤としてはアルキルアミン、アルキレンジアミン等の有機アミン類、シュウ酸無水物、マロン酸無水物等のカルボン酸無水物、アルキルイソシアネート、ジメチルシリルジイソシアネート等のイソシアネート類、ブタンジチオール、ベンゼンジチオール等のチオール類、マロン酸イミド、コハク酸イミド等のカルボキシイミド類、元素周期律表第IIa族および第III族~第V族の群から選択される金属を含む金属アルコキシド類、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、金、水銀、亜鉛、ルテニウム、パラジウム、インジウム、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、アルミニウム、ホウ素、リン等のハロゲン化物等が使用される。

【0031】また、クラック発生防止及び強度の増大を目的として、必要に応じて添加されるセラミックス粉末

としては各種金属の窒化物、炭化物、酸化物などが挙げられる。成形型としては従来公知のものが任意に使用できるが、成形体の取り出し性や成形体の表面を保護するために成形型内に離型剤、たとえばシリコンをベースとした化合物などを塗布したり、あるいはグリースを薄く塗布するか、有機溶剤に分散したグリースをスプレーまたは刷毛塗等の塗布手段により塗布しておくことが好ましい。

【0032】上記固化工程の後、続いて好ましくは前記した不活性ガス、還元性ガス、酸化性ガスあるいはこれらの混合ガスの存在下で加熱焼成される。この焼成の条件も限定するわけではないが、一般に、20℃/min以下好ましくは5℃/min以下で400℃から1800～2300℃に加熱昇温させ、この温度でさらに通常48時間以内保持することにより行なう。場合によってはホットプレス等の加圧焼成により良好な結果が得られる。

【0033】この焼成工程においてポリマー中のOR<sup>1</sup>基とアルキルシリル基(—SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)が反応してB—N結合を生成する。この時OR<sup>1</sup>基とアルキルシリル基(—SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)が結合して得られるR<sup>1</sup>OSiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>が生成する。これによってセラミックス化が進行するとともにポリマー中の炭素成分が飛散し、炭素含有量の少ないセラミックスが得られる。なお、生成したR<sup>1</sup>OSiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>は安定な化合物であるため、ポリマーあるいは焼成後のセラミックスと再反応することはない。

【0034】また、本発明の窒化硼素質セラミックスは1800℃以上、好ましくは2000℃以上の高温まで結晶の成長が抑制される。これは同セラミックス中が前記の前駆体ポリマーを経由して合成されたことによるものと考えられる。焼成温度が400℃未満であるとセラミックス化が不十分となり、また十分な硬度を付与できない。また、温度が2300℃を越えると好ましくない結晶の成長が顕著になり、強度低下が大きくなる。

【0035】本発明のセラミックス(特に成形体)は前記の様な方法によって製造されるが、焼成後のセラミックス(成形体)に前記のポリマーを含浸させ、固化、焼

\*成を繰り返して行なえば、良好なセラミックスを得ることもある。また、本発明の前駆体ポリマーはコーティング後焼成して窒化硼素質セラミックスコーティングを提供することも可能である。あるいは、得られたセラミックスは粉砕して窒化硼素質セラミックス粉末とすることができる。

【0036】

【実施例】

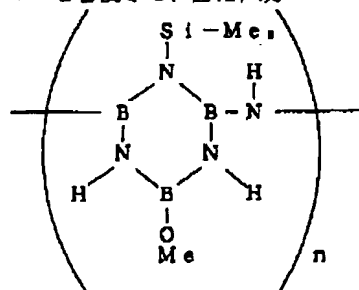
実施例1

内容積2LのSUS-316製反応器内部を乾燥窒素で置換した後、乾燥窒素で1kg/cm<sup>2</sup>Gまで加圧する。この反応器内に乾燥ピリジン(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)601.4gを導入する。これに攪拌しながらトリメチルボレート(B(OMe)<sub>3</sub>)62.5g(0.601mol)、つぎにヘキサメチルジシラザン((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>NH]290.3g(1.803mol)を加えた。次にNH<sub>3</sub>30.8g(1.812mol)を反応器内に導入した後、反応器を密閉した。これを160℃で反応させると淡赤色の溶液が得られた。反応終了後、溶媒を減圧除去すると36.5gの淡赤色の粘性液体が得られた。この粘性液体はベンゼン、トルエン、キシレン、THFに容易に溶解した。

【0037】生成したポリマーの数平均分子量は、凝固点降下法(溶媒：乾燥ベンゼン)により測定したところ750であった。N—H(3350cm<sup>-1</sup>)、CH<sub>3</sub>およびOCH<sub>3</sub>(2960及び2850cm<sup>-1</sup>)、B—OおよびB—N(1300～1540cm<sup>-1</sup>)、Si—Me(1250cm<sup>-1</sup>)、B—N[ボラジン環](860cm<sup>-1</sup>)の吸収が観測された。生成物の元素組成分析結果(重量%)はB:17.6; N:24.8; Si:14.0; O:7.9; C:28.1; H:7.6であった。このポリマーのベンゼン溶液(50wt%)を窒素雰囲気下、室温で6カ月間放置したが、分子量、元素組成に変化は見られなかった。なお、このポリマーの構造は下記であると認定された。

【0038】

【化7】



Me:メチル基

【0039】得られたポリマーをトルエンに溶解し、濃度を調整した後、テフロン製成形型に流し込み、窒素気流下200℃で溶媒を除くことにより透明な成形体を得

た(20mmφ×10mm)。次にNH<sub>3</sub>ガス雰囲気下で1℃/minの昇温速度で1000℃まで昇温させ、続いて窒素ガス雰囲気中で10℃/minの昇温速度で1700



℃まで昇温させ、1700℃で1時間焼成することにより白色の円盤状セラミックスを得た。このセラミックスの元素組成分析結果(重量%)はB:35.4;N:54.2;Si:6.8;O:3.5;C:0.1であった。

【0040】つづいてこの試料をN<sub>2</sub>ガス中2000℃での焼成後にScherrer式により算出した002面および100面の結晶子径の平均値は85Åであった。

#### 実施例2

内容積2LのSUS-316製反応器内部を乾燥窒素で置換した後、乾燥窒素で1kg/cm<sup>2</sup>Gまで加圧する。この反応器内に乾燥ピリジン(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)601.4gを導入する。これに攪拌しながらトリメチルボレート(B(OMe)<sub>3</sub>)62.5g(0.601mol)、つぎにヘキサメチルジシラザン[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NH]290.3g(1.803mol)を加えた。次にNH<sub>3</sub>30.8g(1.812mol)を反応器内に導入した後、反応器を密閉した。これを160℃で反応させると淡赤色の溶液が得られた。反応終了後、溶媒を減圧除去すると36.5gの淡赤色の粘性液体が得られた。この粘性液体はベンゼン、トルエン、キシレン、THFに容易に溶解した。

【0041】生成したポリマーの数平均分子量は、凝固点降下法(溶媒:乾燥ベンゼン)により測定したところ750であった。N-H(3350cm<sup>-1</sup>)、CH<sub>3</sub>およびOCH<sub>3</sub>(2960及び2850cm<sup>-1</sup>)、B-OおよびB-N(1300~1540cm<sup>-1</sup>)、Si-Me(1250cm<sup>-1</sup>)、B-N[ボラジン環](860cm<sup>-1</sup>)の吸収が観測された。生成物の元素組成分析結果(重量%)はB:17.6;N:24.8;Si:14.0;O:7.9;C:28.1;H:7.6であった。このポリマーのベンゼン溶液(50wt%)を窒素雰囲気下、室温で6カ月間放置したが、分子量、元素組成に変化は見られなかった。

【0042】得られたポリマーをトルエンに溶解し、濃度を調整した後、テフロン製成型に流し込み、窒素気流下200℃で溶媒を除くことにより透明な成形体を得た(20mmφ×10mm)。次に窒素ガス雰囲気中で3℃/minの昇温速度で1700℃まで昇温させ、1700℃で1時間焼成することにより白色の円盤状セラミックスを得た。このセラミックスの元素組成分析結果(重量%)はB:38.5;N:54.0;Si:3.4;O:1.5;C:2.6であった。

【0043】つづいてこの試料をN<sub>2</sub>ガス中2000℃での焼成後にScherrer式により算出した002面および100面の結晶子径の平均値は150Åであった。

#### 実施例3

内容積2LのSUS-316製反応器内部を乾燥窒素で

置換した後、乾燥窒素で1kg/cm<sup>2</sup>Gまで加圧する。この反応器内に乾燥ピリジン(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)801.4gを導入する。これに攪拌しながらトリメチルボレート(B(OMe)<sub>3</sub>)62.5g(0.601mol)、つぎにヘキサメチルジシラザン[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NH]290.3g(1.803mol)を加えた。次にNH<sub>3</sub>30.8g(1.812mol)を反応器内に導入した後、反応器を密閉した。これを160℃で反応させると淡赤色の溶液が得られた。反応終了後、溶媒を減圧除去すると36.5gの淡赤色の粘性液体が得られた。この粘性液体はベンゼン、トルエン、キシレン、THFに容易に溶解した。

【0044】生成したポリマーの数平均分子量は、凝固点降下法(溶媒:乾燥ベンゼン)により測定したところ750であった。N-H(3350cm<sup>-1</sup>)、CH<sub>3</sub>およびOCH<sub>3</sub>(2960及び2850cm<sup>-1</sup>)、B-OおよびB-N(1300~1540cm<sup>-1</sup>)、Si-Me(1250cm<sup>-1</sup>)、B-N[ボラジン環](860cm<sup>-1</sup>)の吸収が観測された。生成物の元素組成分析結果(重量%)はB:17.6;N:24.8;Si:14.0;O:7.9;C:28.1;H:7.6であった。このポリマーのベンゼン溶液(50wt%)を窒素雰囲気下、室温で6カ月間放置したが、分子量、元素組成に変化は見られなかった。

【0045】得られたポリマーをトルエンに溶解し、濃度を調整した後、テフロン製成型に流し込み、窒素気流下200℃で溶媒を除くことにより透明な成形体を得た(20mmφ×10mm)。次に空気雰囲気下で1℃/minの昇温速度で1200℃まで昇温させ、1200℃で1時間焼成することにより白色の円盤状セラミックスを得た。このセラミックスの元素組成分析結果(重量%)はB:30.2;N:39.7;Si:7.5;O:22.5;C:0.1であった。

【0046】つづいてこの試料をN<sub>2</sub>ガス中2000℃での焼成後にScherrer式により算出した002面および100面の結晶子径の平均値は210Åであった。

#### 【0047】

【発明の効果】本発明は下記の如き有利な効果を奏する。・本発明の窒化硼素質セラミックスは上記の前駆体ポリマーを経由して合成されるため、比較的温和な温度、圧力下で自由な形状のセラミックスを得ることができる。

【0048】・本発明に示すポリマーは-OR<sup>1</sup>基とアルキルシリル基(-SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)を含むため、有機溶媒への溶解性が高い。これにより成形が容易である。・本発明に示すポリマーに含まれる-OR<sup>1</sup>基とアルキルシリル基(-SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)はポリマーをある程度安定化する効果を持つ。このため、成形などの取り扱いが容易である。

13

【0049】・本発明に示すポリマーは $-OR^1$ 基とアルキルシリル基( $-SiR^2R^3R^4$ )の両方を持つ。これらの基は焼成工程において反応して安定な化合物 $R^1OSiR^2R^3R^4$ を生成して飛散するため、焼成後のセラミックス中の炭素含有量を低減できる。・本発明の窒化珪素質セラミックスは上記の前駆体ポリマーを経

14

由して合成されるため、2000℃の高温まで結晶粒の成長を抑制できる。

【0050】・本発明の窒化珪素質セラミックスの前駆体ポリマーは珪素アルコキシド、 $NH_3$ 、アルキルシラザン類を原料として合成されるため、ボラジン環化合物を原料とする場合と比較して製造コストが低い。

---

フロントページの続き

(72)発明者 舟山 徹

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1  
号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 磯田 武志

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1  
号 東燃株式会社総合研究所内